

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

se jp61249735/PN/XPB

** SS 4: Results 1

Doc. 1-1 on ss 3 from JAPIO using MAX

1/1 JAPIO

(C) JPI

Title MATERIAL FOR DIE FOR PLASTIC MOLDING

Publication Data

Pub. N° JP 61249735 A 19861106 [JP61249735]

Application n° JP09109085 19850430 [1985JP-0091090]

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled die which has a few gum and dirt and is superior in wear resistance, by making use of ceramics containing a specific quantity of zirconia as a material.

CONSTITUTION: More than 40wt% zirconia is made to include in a ceramic part of a die. The same may be good even if it is composed of only a sintered material of zirconia and up to 60wt% it may be good even if the other ceramics is mixed-in. As the other ceramics, for example, though alumina, spinel and mullite can be cited, mixed ceramics with the alumina is superior in hardness and wear resistance. When zirconia content is more than 40wt%, nonaffinity with plastics possessed by the zirconia appear and trouble based on gum and dirt can be made small.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

Classifications

Main IPC B29C-047/12

Additional IPC D01D-004/02

Patentee, Inventor

Applicant TOYO SODA MFG CO LTD

Inventor MATSUMOTO YOSHIHIRO; ITAKURA YOICHI; ANDO TSUTAE; MATSUKI TADASHI

stop

Session finished: 23 MAR 2000 Time 18:36:43

JAPIO - Time in minutes : 0,56

The cost estimation below is based on Questel's standard price list

| | | |
|---|------------------|----------|
| | Estimated cost : | 1.02 EUR |
| Records displayed and billed : | 2 | |
| | Estimated cost : | 2.80 EUR |
| Cost estimated for the last database search : | | 3.82 EUR |
| Estimated total session cost : | | 4.37 EUR |

QUESTEL - Time in minutes : 0,01

The cost estimation below is based on Questel's standard price list

| | | |
|--------------------------------|--|----------|
| Estimated total session cost : | | 4.37 EUR |
|--------------------------------|--|----------|

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-249735

⑤ Int. Cl.

B 29 C 47/12
D 01 D 4/02

識別記号

庁内整理番号

6653-4F
7028-4L

④ 公開 昭和61年(1986)11月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 プラスチック成形用ダイス材料

⑭ 特 願 昭60-91090

⑮ 出 願 昭60(1985)4月30日

⑯ 発 明 者 松 本 倣 博 横浜市神奈川区六角橋5丁目21番33号
⑰ 発 明 者 板 倉 洋 一 武蔵野市吉祥寺北町3丁目9番19号
⑱ 発 明 者 安 藤 傳 四日市市大字羽津乙129番地
⑲ 発 明 者 松 木 忠 司 四日市市茂福町26-25
⑳ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発明の名称

プラスチック成形用ダイス材料

2 特許請求の範囲

- (1) ジルコニアを40 wt%以上含むセラミックスからなるプラスチック成形用ダイス。
(2) ジルコニアが部分安定化ジルコニアである特許請求の範囲第(1)項記載のプラスチック成形用ダイス材料。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プラスチック成形用ダイスに関する。

〔従来の技術〕

プラスチック成形用ダイスは、従来そのほとんどが工具鋼等の金属材料のみでつくられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の金属製ダイスでは、メヤニ、ヨゴレ等の

(2)
問題があり、これがプラスチック成形製品の品質に重大な影響をもたらすが、ダイス自体の価格の安さ等が理由で、それらの問題はあまりかえりみられていなかった。(このメヤニおよびヨゴレは、プラスチックの加工分野で使用される用語であって、「メヤニ」はダイスの口部に滞留する低分子量品等の熱劣化物質であり、これが増加すると、プラスチック成形製品に付着し、該製品の品質劣化やブロー成形時の破損につながる。また、「ヨゴレ」は、ダイス内部にプラスチックが滞留し、それが熱劣化したものをいい、メヤニと同様の問題をおこす。)

また、近年、プラスチックに無機質、有機質、金属等のフィラーを混入して、プラスチックの特性をひろげようとする動きが高まりつつある。このようなフィラーの入ったプラスチックの成形に従来の金属製ダイスを使用すると、ダイスが摩耗しやすく、その寿命がごく短くなる。

本発明は、このような従来のプラスチック成形用ダイスにおける欠点を解消したもの、すなわち

(3)

メヤニやヨゴレの少ない、かつ、耐摩耗性にすぐれたプラスチック成形用ダイスを提供するものである。

〔問題点を解決するための手段およびその作用〕

本発明者らは、ジルコニア焼結体は強度および硬度が高いだけでなく、溶融したプラスチックが付着しにくく、これによって上記の問題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ジルコニアを40 wt%以上含むセラミックスからなるプラスチック成形用ダイスを要旨とする。

本発明が適用されるプラスチック用ダイスとして、たとえば、次のものをあげることができるが、これらに限定されるわけではない。

- (1) モノフィラメントダイス：モノフィラメント、ロープ、ネット等の成形用
- (2) Tダイス：シート成形用
- (3) インフレーションダイス：フィルムまたはフラットヤーンの成形用
- (4) 中空成形用ダイス：容器、工業用部品等の成形用

(5)

スとしては、たとえば、アルミナ、スピネル、ムライト等をあげることができるが、アルミナとの混合セラミックスが硬度、耐摩耗性等の点ですぐれている。また、ジルコニア含有量が40 wt%以上であれば、ジルコニアがもつプラスチックとの非親和性が維持され、メヤニやヨゴレによるトラブルを小さくすることができる。

ジルコニアとしては、強度、韌性および耐熱性のよい部分安定化ジルコニアがもっともよい。部分安定化ジルコニアに固溶させる安定化剤の適当な量は、イットリアでは1～5モル%、カルシアでは2～9モル%、マグネシアでは8～10モル%、セリアでは8～30モル%等である。これらを2種以上固溶化させてもよい。その中でも、イットリア部分安定化ジルコニアは、とくに高強度がえられ、また200℃付近における安定性にもすぐれており、強度低下もなく、本発明の材料としてとくに適している。

本発明のダイス材料の製造にあたっては、焼結性のすぐれた微粉末を原料とする必要がある。ジ

(5) 異形押出ダイス：パイプ棒材押出成形用

(6) ラミネートダイス：積層フィルムまたは積層シートの成形用

本発明のダイスは、全体がセラミックスで構成されたものであってもよく、また、プラスチックが接触する部分にのみジルコニア40 wt%以上のセラミックスを使用し、他の部分は金属材料を使用したものであってもよい。すなわち、金属製ケースと上記セラミックス部材とを、焼バメ、接着またはカシメ等の方法で支持させればよい。このようにして、とくに大型のダイスの製作費を下げることができる。ジルコニア系セラミックスと金属との熱膨張係数が近似しているので、上記セラミックス-金属複合体は、使用温度でその両者間の剥離がおこらない。

本発明のダイスのセラミックの部分は、ジルコニアを40 wt%以上含まねばならない。これは、ジルコニア焼結体のみからなるものであってもよく、また60 wt%までは他のセラミックスが混じっていてもよいことを意味する。他のセラミック

(6)

ルコニアは湿式法でえられた1次粒子径200～400Åの微粉末を、また、アルミナ、スピネル、ムライト等は湿式法または共沈法でえられた高純度粉末を用いるのが望ましい。

この原料粉末をラバープレス法等によって所望の形に成形し、焼成してセラミックスがえられる。この焼成法としては、常圧の焼結法でもよく、さらに熱間静水圧加圧焼成法(HIP処理)を加えてもよい。このようにして得られたセラミックスをダイヤモンド砥石等で研削、研磨し、所定の寸法および表面あらさに仕上げて、本発明に使用するセラミック部材がえられる。

〔効果〕

本発明のダイスをプラスチックの成形に使用することにより以下の効果をあげることができる。

- (1) 表面のきれいな製品をうることができる。
- (2) 長尺製品がロスなくえられる。
- (3) ダイスの清掃頻度を減らして、^{運転}長期連続を行うことができる。
- (4) 運転を停止しても、プラスチックがダイスに

(7)

付着しにくいので、清掃が容易である。

- (5) かりにプラスチックがダイスに付着しても、ダイスの硬度が高いので、どのような工具を清掃に用いてもダイスを損傷することがない。
- (6) フィラーを多く添加したプラスチックを成形しても、ダイスが摩耗しにくいので、ダイスの取換頻度が少ない。
- (7) 高吐出領域においても、付着による異常流動がおこりにくく、生産性の向上が可能となる。
- (8) 異常流動が発生しにくいので、低温成形が可能となり、高品位の成形品物性がえられる。
- (9) 異常流動が発生しにくいので、従来のダイスでは成形が困難であった低流動性樹脂の成形が容易である。

〔実施例〕

以下、本発明を具体例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1～9, 比較例 1～6

(ダイスの製造)

b ダイス スパイラル(2層)タイプ

口径7.5mm, リップ間隙1.0mm

(実施例1～3では、リングおよびコアにセラミックスを焼付して使用した。)

(3) 成形条件

- a 押出温度 220℃
- b ブロー比 4.2
- c フィルムサイズ 500mm(折幅)×8μ(肉厚)
- d 引取速度 70m/min

(4) 原料マスターバッチ

大日本インキ工業製 Peony white F 10360M
を樹脂100重量部に対し3重量部混合し、えられた混合物を上記インフレーション成形機による管状フィルム成形に供した。

(5) 測定

連続成形時間: メヤニにより樹脂バブルが破れ、連続成形が不可能となるまでの時間
メヤニ量: バブルが破れた時点のメヤニの重量。
ただし、96時間経過してもバブルの破損がない場合は、96時間経過

表1および表2の原料粉末を湿式合成法によりえた。該原料粉末をラバープレス法によって成形し、表中の温度で焼成して、セラミックスをえた。また、一部のものは、さらにHIP処理した。このセラミックスを研削、研磨し、所定の寸法に仕上げ、鋼に焼付して、樹脂との接触部をセラミックスとしたダイスをつくった。また、比較のため、鋼のみでつくったダイスもテストした。

(インフレーションテスト)

<実施例1～3, 比較例1, 2>

実施例1～3および比較例1, 2では、管状フィルムの成形を行った。

各成形終了後は、ダイスおよびスクリーンを分解して清掃し、スクリーンを交換した後、次の例の成形に移った。

成形および測定条件は、以下のとおりである。

- (1) 樹脂 東洋曹達工業製 ニボロンハード7300
MI 0.05, 密度 0.952
- (2) インフレーション成形機
a 押出機 プラコー社製、スクリーン径50mm, L/D 28

(9)

99

時点のメヤニの重量

以上のテストの結果を表1に示す。実施例1～3では96hr経過しても、バブルの破損がなく、比較例1および2ではメヤニの発生が多く、前者では76hrで、後者では52hrでバブルが破損した。

(ブロー成形テスト)

<実施例4～6, 比較例3, 4>

実施例4～6, 比較例3, 4ではブロー成形を行った。

ダイライン発生時点で、成形機を停止させ、銅ベラでリップ間隙を清掃し、スクリーンを交換した後、次の例のテストに移った。

成形および測定の条件は、以下のとおりである。

- (1) 樹脂 東洋曹達工業製 ニボロンハード8300
MI 0.35, 密度 0.955
- (2) ブロー成形機
a 押出機 日本製鋼所製カウテックスV₄/Sブロー成形機
b ダイス/コア 径21mm/径18.5mm ダイバージェンスタイプ

(実施例4～6では、ダイスおよびコアの樹脂と接触する部分にセラミックスを焼付けた。)

(3) 成形条件

- a 押出温度 180℃
 b スクリュー回転数 20 rpm
 c 成形用金型 5000丸ピン
 d ブロー圧力 4 kg/cm²

(4) 充てん剤

樹脂100重量部に対し炭酸カルシウム100重量部を混合し、えられた混合物を上記ブロー成形機によるブロー成形に供した。

(5) 測定

連続成形時間：ダイスの汚れによりダイラインが発生するまでの時間。ただし、ダイラインの発生時点は、次のいずれかとする。

- a ダイラインの溝深さが0.1mm以上となった時点
 b ダイラインの溝深さが0.1mm未満

であっても、目視で確認されるダイライン数が10本以上生じた時点

結果を表1に示す。実施例4～6では72hr経過後もダイラインの発生が少なく、長時間の連続成形が可能であった。いっぽう、比較例3および4ではダイスおよびコアともよごれ、前者では63hr、後者では50hrで深いダイラインが生成した。

表1

| 例 番 号 | ダ イ ス | | | | 焼 成 条 件 | | | | 実 験 結 果 | | | |
|--------------|-------------------------------|----|-----|-------|----------|----------|-----|---------------|------------------|---------------|-----------|--|
| | ジルコニア | | | 添 加 剤 | | 常 圧 | | H I P 注 2) | 連続成 形時間 hr | メヤニ 量 g | ダイラ イン | |
| | 安定化剤 | | 種 類 | 重量部 | 温 度 ℃ | 時間 hr | | | | | | |
| | 注 1) | 種類 | | | | | モル% | | | | | |
| (インフレーション成形) | | | | | | | | | | | | |
| 実 1 | Y ₂ O ₃ | 3 | 100 | — | — | 1500 | 2 | — | >96 | 0.1 | — | |
| 実 2 | Y ₂ O ₃ | 3 | 60 | アルミナ | 40 | 1450 | 1 | ○ | >96 | 0.2 | — | |
| 実 3 | MgO | 10 | 70 | スピネル | 30 | " | " | ○ | >96 | 0.15 | — | |
| 比 1 | Y ₂ O ₃ | 3 | 20 | アルミナ | 80 | " | " | ○ | 76 | 0.6 | — | |
| 比 2 | 鋼 の み | | | | | — | — | — | 52 | 1.5 | — | |
| (ブロー成形) | | | | | | | | | | | | |
| 実 4 | Y ₂ O ₃ | 2 | 100 | — | — | 1500 | 2 | — | >72 | — | なし | |
| 実 5 | CaO | 8 | 60 | ムライト | 40 | 1450 | 1 | ○ | >72 | — | なし | |
| 実 6 | Y ₂ O ₃ | 3 | 50 | アルミナ | 50 | " | " | ○ | >72 | — | 少数 | |
| 比 3 | Y ₂ O ₃ | 3 | 30 | スピネル | 70 | " | " | ○ | 63 | — | 15本 | |
| 比 4 | 鋼 の み | | | | | — | — | — | 50 | — | 0.15mm | |

注1) 実：実施例，比：比較例

2) 1500℃，1000気圧，1hrの条件のHIP処理。○印のある例のみこの処理をした。

(インフレーションによる異常流動低下の確認)
 <実施例7~9, 比較例5, 6>

実施例7~9および比較例5, 6では、インフレーションによる異常流動低下の確認を行った。

下記条件で管状フィルムを成形し、異常流動による肌あれ、すなわち成形不安定が発生するまでゆっくりとスクリーン回転数を上昇させ、ついでスクリーン回転数を5 rpm刻みで異常流動が消滅するまで降下させた(この消滅した時点のスクリーン回転数を限界回転数という)。この限界回転数における吐出量を測定した。

条 件

(1) 樹脂 高密度ポリエチレン(MI 0.03, 密度 0.950)

(2) 成形機

リップ間隙が0.75 mmである外は、実施例1と同じ。

(3) 成形条件

a 押出温度 160℃

b フロー比 4.2

c フィルムサイズ 500mm(折幅)×30μ(肉厚)

結果を表2に示す。実施例7~9では限界回転数が135 rpm以上であり、比較例5, 6の95および110 rpmにくらべ、高吐出領域および低温領域における成形で明らかにすぐれている。

表2

| 例 番 号 注1) | イ ス タ ブ ル イ テ ム | | | | 実 験 結 果 | |
|--------------------|--------------------------------------|---------|------|-----|-------------------|------------------------------|
| | 安定化剤 | | 添加剤 | | 限界回 転 数 rpm | 吐出量 /限界回 転 数 g/5min |
| | 種類 | モル % | 種類 | 重量部 | | |
| | 重量部 | | | | | |
| 実7 | TiO_2 | 3 | — | 100 | >135 | 4,610 |
| 実8 | TiO_2 | 3 | — | 60 | >135 | 4,550 |
| 実9 | MgO | 70 | 7ルミナ | 70 | >135 | 4,570 |
| 比5 | TiO_2 | 20 | スピネル | 20 | 110 | 3,620 |
| 比6 | | | 7ルミナ | 80 | 95 | 3,070 |

注1) 実: 実施例, 比: 比較例